

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу  
Лук'яненко Тетяни Вікторівни "Електроосадження композиційних  
електрокатализаторів на основі  $PbO_2$  з метансульфонатних електролітів",  
представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за  
спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

### Актуальність теми роботи.

Одним з найважливіших завдань сучасної хімічної науки є спрямований синтез нових або модифікованих функціональних матеріалів із прогнозованими властивостями. Плюмбум(IV) оксид широко використовується на практиці, насамперед, у електрохімічній енергетиці та електрокаталізі в процесах при високих анодних потенціалах. Тому не дивно, що до вивчення різноманітних питань стосовно синтезу та використання матеріалів на основі діоксиду свинцю прикута увага численних дослідників. Відомо, що на властивості таких матеріалів можна впливати змінюючи хімічний та фазовий склад, а також структуру поверхні. Проте потенційні можливості цілеспрямованого керування властивостями покриттів достатньо обмежені. До тепер не існує універсального підходу до створення анодних матеріалів із заданими властивостями, у кожному випадку необхідно розробляти оригінальні методики, які дозволяють одержувати функціональні матеріали з необхідними в конкретному випадку властивостями.

Незважаючи на різноманіття існуючих методів отримання матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду, електрохімічні залишаються одними з найбільш привабливих як з погляду можливостей керування процесом синтезу, так і економічної ефективності. Проте використання традиційних електролітів (нітратних, перхлоратних, ацетатних) не давало змоги змінювати властивості матеріалів в широких межах. Перехід до метансульфонатних електролітів дозволяє просунути вперед у розширенні можливостей керування впливу на склад та властивості осадів на основі  $PbO_2$  у широких межах, які не можливо було реалізувати в інших типах систем. При цьому значний інтерес представляють діоксидносвинцеві модифіковані та композиційні електроди,

оскільки при збереженні базових властивостей  $PbO_2$  їх каталітичну активність можна змінювати. Тому роботу можна вважати актуальною.

**Робота мала за мету** встановити загальні закономірності нуклеації і електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних розчинів, а також впливу компонентів електролітів та параметрів електролізу на текстуру, фазовий та хімічний склад одержаних матеріалів, їх фізико-хімічні властивості і електрокаталітичну активність.

Автором досить докладно розглянуто наявні в літературі дані з основних питань дисертації. Аналізуються данні літературних джерел з визначеної проблеми - розвитку теорії керованого електрохімічного синтезу мікрomodифікованих і композиційних оксидних каталізаторів на основі  $PbO_2$  з метансульфонатних електролітів, а також встановлення взаємозв'язку між умовами синтезу, складом, властивостями та електрокаталітичною активністю. Публікації останніх років, які прямо чи опосередковано пов'язані з темою дисертаційної роботи, додатково свідчать про актуальність роботи.

Високий рівень актуальності роботи формально підтверджується і наведеним у дисертації та авторефераті значним переліком державних бюджетних науково-дослідницьких робіт та тем відомчого плану досліджень і програм, в рамках яких виконувалася ця робота: “Електрохімічні процеси за участю синтетичних поліелектролітних комплексів”, номер держреєстрації 0106U000250 (2006–2008 рр.); “Електрохімічна система  $Pb(II)/PbO_2$ -метансульфонова кислота (кінетика електродних процесів, властивості покриттів, нове вторинне джерело струму)”, номер держреєстрації 0107U008780 (2007 р.); “Електроосадження свинцю і  $PbO_2$  з електролітів на основі метансульфонової кислоти”, номер держреєстрації 0108U009390 (2008 р.); “Електрохімічний синтез наноструктурних матеріалів у системах з метансульфонатними електролітами, які містять добавки ПАР”, номер держреєстрації 0109U001259 (2009–2011 рр.); “Новий проточний Red-Ox накопичувач енергії з електролітом на основі плюмбум метансульфонату”, номер держреєстрації 0110U000045 (2010–2011 рр.); “Нанокomпозиційні

оксидні електрокаталізатори для процесів окиснення за участю оксигенвмісних радикалів”; номер держреєстрації 0112U002062 (2012–2014 рр.); “Фізико-хімічні методи одержання функціональних матеріалів”, номер держреєстрації 0114U002802 (2014–2018 рр.); “Керований синтез металоксидних матеріалів із прогнозованими властивостями”, номер держреєстрації 0115U003160 (2015–2017 рр.); “Композиційні каталізатори комбінованого типу в проточних системах для застосування в зонах локальних конфліктів”, номер держреєстрації 0116U001490 (2016–2018 рр.).

**Найбільш вагомими науковими результатами можна вважати:**

Вперше експериментально одержано систематичні дані закономірностей нуклеації та електроосадження матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів. Вивчено вплив іонних добавок і часточок суспензійних розчинів на електроосадження, а також фізико-хімічні та електрокаталітичні властивості цих матеріалів.

Показано, що в присутності метансульфонат-іонів в електроліті прискорюється нуклеація плюмбум(IV) оксиду, переважаючою алотропною формою є  $\alpha$ -фаза  $PbO_2$ .

Доведено, що введення іонних добавок приводить до інгібування електроосадження  $PbO_2$  за рахунок адсорбції іонів на поверхні осаду. При цьому вони впроваджуються в зростаючий плюмбум(IV) оксид за механізмом іонного обміну. У результаті цього добавки впливають на фазовий склад покриття і ступінь гідроксилування поверхневого шару оксиду, а також електрокаталітичну активність одержаних матеріалів. Виявлена екстремальна залежність швидкості електроосадження плюмбум(IV) оксиду від вмісту часточок дисперсної фази, що не мають власної електрохімічної активності.

Для задовільного опису спостережуваних ефектів у рамках єдиного механізму запропонована кінетична схема, яка адекватно описує експериментальні результати.

Вперше виявлена екстремальна залежність перенапруги реакції виділення кисню від вмісту метансульфонат-іонів в електроліті осадження, яка обумовлена зміною фазового складу і ступеня кристалічності діоксиду плюмбуму. Показано, що швидкість окиснення органічних речовин на досліджуваних анодних матеріалах пропорційна кількості активних форм кисню в приелектродній зоні.

### **Практичне значення роботи**

Вивчення фундаментальних питань за темою роботи та досягнуті на їх основі результати дозволили автору розробити нові електрокаталізатори на основі плюмбум(IV) оксиду, модифіковані іонами бісмуту, або ті, що вміщують у своєму складі наночасточки титан діоксиду, які дозволяють збільшити швидкість окисної деструкції органічних речовин в 1,8 - 2,4 рази в порівнянні із традиційними матеріалами; розробити нові малозношувані аноди, на основі металевого титану з перехідним шаром, на поверхню яких нанесений композиційний матеріал  $PbO_2-TiO_2$ . Термін дії таких анодів, в умовах прискорених випробувань, в 40 раз перевищує аналоги.

Окрім того, наукові положення та напрацювання дисертаційної роботи можуть бути підґрунтям при розробці нових високоефективних, екологічно безпечних, ресурсо- і енергозберігаючих технологій нанесення електрокаталізаторів із прогнозованими характеристиками.

### **Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність і новизна.**

Наукові дослідження в дисертації проведено ретельно з врахуванням передових досягнень світової науки у даному науковому напрямку. Висновки, теоретичні узагальнення та наукові положення дисертаційної роботи Лук'яненко Т.В. обґрунтовані системним аналізом результатів, одержаних при застосуванні комплексу сучасних методів досліджень та обладнання, проведеним на основі існуючих уявлень про об'єкт та предмет

дослідження. В експериментальних роботах використовувались електрохімічні, фізичні, фізико-хімічні та аналітичні методи дослідження.

Загальні висновки, викладені автором, відповідають задачам і меті дисертаційної роботи – встановлення загальних закономірностей нуклеації і електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних розчинів, а також впливу компонентів електролітів та параметрів електролізу на текстуру, фазовий та хімічний склад одержаних матеріалів, їх фізико-хімічні властивості і електрокаталітичну активність. Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, обґрунтовані у повній мірі та підтверджені результатами експериментальних досліджень. Результати та основні положення дисертації узгоджуються з існуючими фундаментальними науковими положеннями, не суперечать їм, розвивають їх та доповнюють.

Враховуючи наведене, запропоновані автором наукові положення, висновки та рекомендації можна вважати цілком обґрунтованими й достовірними.

### **Повнота викладення результатів в опублікованих працях**

Експериментальні результати, які представлені в дисертації, в достатній мірі відображені в опублікованих наукових працях. За матеріалами дисертації опубліковані 62 наукових праць, у тому числі: 38 наукових статей у фахових виданнях, тези 23 доповідей на Міжнародних та Всеукраїнських наукових конференціях, 1 розділ у книзі. Дисертація має обсяг 394 сторінки ілюстрована 444 таблицями та 158 рисунками.

Повнота викладу результатів дисертації в наукових фахових виданнях відповідає сучасним вимогам. Зміст автореферату відображає основні положення, що розкриті в дисертації та дає повне уявлення про наукову цінність та практичне значення роботи. Положення, що виносяться на захист докторської дисертації, не містять положень, що захищались автором у кандидатській дисертації.

**Проте, не дивлячись на високий рівень дисертаційної роботи вона не позбавлена ряду упушень та недоліків:**

1. На жаль автор не наводить значень констант утворення комплексних форм  $Pb^{2+}$  з МСК та методи їх визначення. Проте, виходячи з розрахунків, що представлені на рис 4.1а,б (стор. 102-105) можна зробити висновок, що величини констант дуже малі і не перевищують статистичний розподіл іонів. Такі значення комплексоутворення не завжди можна використовувати для інтерпретації отриманих результатів.
2. Запропонована кінетична схема процесу електроосадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів не витікає з одержаних експериментальних результатів, оскільки кінетичні параметри уповільненого розряду не знайдені (схеми 4.1-4.4; 6.4-6.14). Не наведено доказів появи радикалів, взагалі вельми сумнівно утворення комплексних сполук з  $OH^*$ -радикалами, не знайдено порядки електрохімічних реакцій по метансульфонату та іонам водню.
3. Не зрозуміло, що таке «вплив метансульфонат іонів на структуру води в приелектродному шарі» та чи можна цим пояснити зростання стаціонарного парціального струму (стор 114-115), тобто швидкості процесу?.
4. Для оцінки впливу адсорбції ПАР на фазовий склад і структуру осадів автор вибрав натрій додецилсульфат, не аргументуючи використання саме цієї сполуки.
5. Потребує пояснення чому залежності анодного струму від швидкості обертання електроду не проходять через нуль, наприклад, рис. 4.11 (стор.117), рис. 5.7 (стор.151).
6. «Участь комплексних іонів Плюмбуму в електрохімічній реакції приводить до появи надлишкових негативних зарядів на поверхні електрода, що у свою чергу збільшує швидкість міграції позитивно заряджених вільних і комплексних іонів Плюмбуму до електрода». Це не вірно, оскільки міграція залежить від електричного потенціалу, що утворюється іонами в приелектродному шарі. Дані, що наведені в табл 4.1 теж скоріше за все

пов'язані з міграцією, а не комплексоутворенням, оскільки для даної системи воно принципового значення не має.

7. Автором запропоновано метансульфонатні електроліти для виготовлення малозношуваних анодів з активним шаром на основі  $PbO_2$ . Але відомо, що алкансульфонатні кислоти легко гідролізуються в присутності води з утворенням спирту та сірчаної кислоти, в подальшому можливо поява простих ефірів. Наскільки стабільні запропоновані електроліти?

8. Незважаючи на акуратність оформлення рукопису дисертації, в тексті зустрічаються описки і граматичні неточності, невдалі вирази, наприклад, радикальний тип часток, плюмбум оксид(IV)... відрізняється від  $PbO_2$ , рис. 5.1,  $PbO_2$ -Ce та ін.

Вказані зауваження не впливають на загальну високу оцінку дисертаційної роботи Лук'яненко Т.В. і можуть розглядатися як побажання подальшого удосконалення одержаних результатів у майбутній науковій діяльності.

**В цілому можна вважати,** що у дисертаційній роботі Т.В. Лук'яненко розв'язана важлива наукова проблема розвитку теорії керованого електрохімічного синтезу мікрomodифікованих і композиційних оксидних каталізаторів на основі  $PbO_2$  з метансульфонатних електролітів, а також встановлення взаємозв'язку між умовами синтезу, складом, властивостями та електрокаталітичною активністю.

Таким чином дисертаційна робота Лук'яненко Т.В. є логічно завершеною і важливою з наукової та практичної точок зору. Актуальність обраної теми, ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків, сформульованих у дисертації, їх новизна і достовірність не викликають сумнівів і роботу треба оцінити позитивно.

